

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000309561
PUBLICATION DATE : 07-11-00

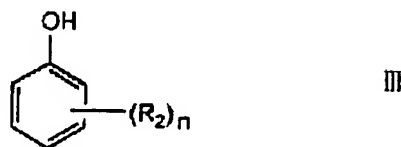
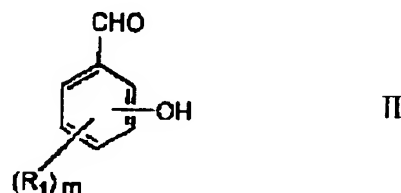
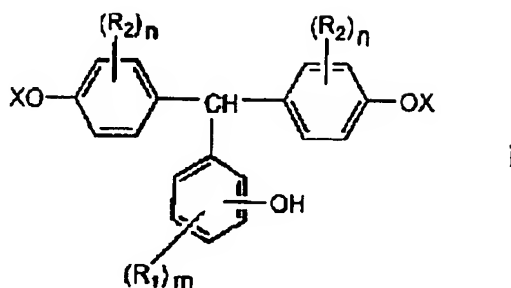
APPLICATION DATE : 01-09-99
APPLICATION NUMBER : 11247755

APPLICANT : HONSHU CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : MIYAGI SACHIKO;

INT.CL. : C07C 69/712 C07C 67/343
C07D309/12 // C07C 37/20 C07C 39/15
C07C 45/71 C07C 47/575

TITLE : NEW PARTIALLY PROTECTED
TRISPENOL AND ITS PRODUCTION



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound by protecting specifically selected 2 hydroxyl groups with a protecting compound among 3 hydroxyl groups of a trisphenol useful as a dissolution inhibitor of a chemically amplifying type resist.

SOLUTION: This trisphenol is a compound of formula I [R1 is a 1-4 alkyl or a 1-4C alkoxy; R2 is a 1-6C alkyl or a 5-6C cycloalkyl; X is a 1-4C alkoxy carbonyl(methyl) or tetrahydropyranyl; (m) is 0-2; (n) is 0-3], e.g. 4,4'-bis(1-t-butoxycarbonylmethoxy-2-cyclohexyl-5-methyl-phenyl)methyl-2-hydroxybenzene. The compound of the formula I is obtained by reacting a halogenated benzyl with a hydroxybenzaldehyde of formula II in the presence of an alkali, reacting a phenol of formula III with the obtained benzyloxybenzaldehyde in the presence of an acid catalyst to obtain a monobenzylated trisphenol of which hydroxyl groups are then protected, and hydrogenating.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-309561
(P2000-309561A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
C 0 7 C 69/712		C 0 7 C 69/712	Z 4 C 0 6 2
67/343		67/343	4 H 0 0 6
C 0 7 D 309/12		C 0 7 D 309/12	
// C 0 7 C 37/20		C 0 7 C 37/20	
39/15		39/15	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-247755
(22) 出願日 平成11年9月1日 (1999.9.1)
(31) 優先権主張番号 特願平11-49016
(32) 優先日 平成11年2月25日 (1999.2.25)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000243272
本州化学工業株式会社
東京都中央区京橋1丁目1番1号
(72) 発明者 塩見 泰一
和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社総合研究所内
(72) 発明者 宮城 佐知子
和歌山市小雑賀二丁目5番115号 本州化学工業株式会社総合研究所内
(74) 代理人 100079120
弁理士 牧野 逸郎

最終頁に続く

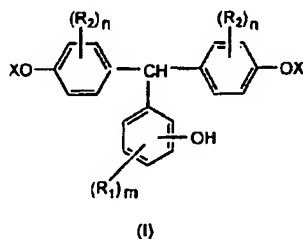
(54) 【発明の名称】 新規な部分保護トリスフェノール類とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】特に、選んだ水酸基のみが保護剤にて保護された部分保護トリスフェノール類とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】本発明によれば、一般式 (I)

【化1】



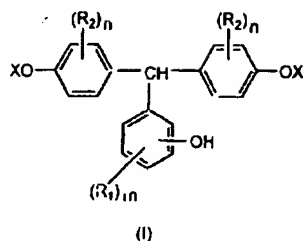
(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシル基を示し、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、Xはアルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル

基を示し、mは0～2の整数であり、nは0～3の整数である。) で表わされる部分保護トリスフェノール類とその製造方法が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I)

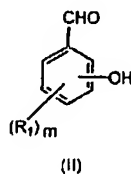
【化1】



(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシル基を示し、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、Xはアルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル基を示し、mは0～2の整数であり、nは0～3の整数である。) で表わされる部分保護トリスフェノール類。

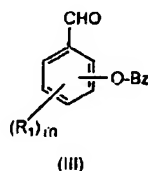
【請求項2】一般式(II)

【化2】



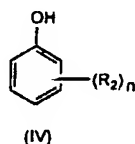
(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシル基を示し、mは0～2の整数であり、mが2であるとき、 R_1 は相互に同一でもよく、異なってもよい。) で表わされるヒドロキシベンズアルデヒド類にアルカリの存在下にハロゲン化ベンジルを反応させて、一般式(III)

【化3】



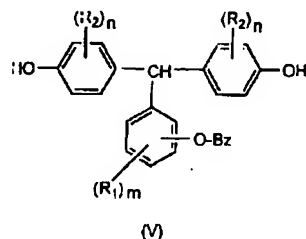
(R_1 及びmは前記と同じであり、Bzはベンジル基を示す。) で表わされるベンジロキシベンズアルデヒド類を得る第1工程と、次いで、このベンジロキシベンズアルデヒド類に酸触媒の存在下に一般式(IV)

【化4】



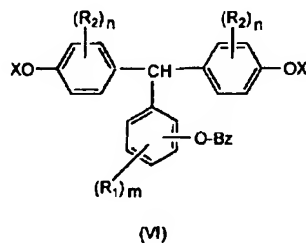
(式中、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、nは0～3の整数であり、nが2以上であるとき、 R_2 は相互に同一でもよく、異なってもよい。) で表わされるフェノール類を反応させて、一般式(V)

【化5】



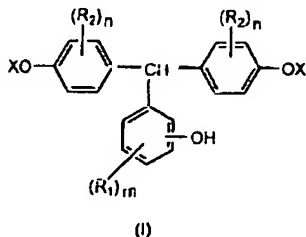
(式中、 R_1 、 R_2 、Bz、m及びnは前記と同じである。) で表わされるモノベンジル化トリスフェノール類を得る第2工程と、次いで、このモノベンジル化トリスフェノール類にアルキル基の炭素数が1～4であるハロゲン化酢酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1～4であるジアルキルカーボネート及び2,3-ジヒドロ-4-H-ピランから選ばれる保護剤を反応させて、分子中の2つの水酸基を保護して、一般式(VI)

【化6】



(式中、 R_1 、 R_2 、Bz、m及びnは前記と同じであり、Xはアルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニル基及びテトラヒドロピラニル基から選ばれる保護基を示す。) で表わされる水酸基が保護されたトリスフェノール類を得る第3工程、次いで、この水酸基が保護されたトリスフェノール類を水素化分解触媒の存在下に水素化分解する第4工程とからなることを特徴とする一般式(I)

【化7】



(式中、 R_1 、 R_2 、Bz、m及びnは前記と同じであり、Xはアルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシ

カルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1～4であるアルコシカルボニル基及びテトラヒドロピラニル基から選ばれる保護基を示す。)で表わされる部分保護トリスフェノール類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トリスフェノール類の有する3つの水酸基のうち、特に選択した2つの水酸基のみを保護剤にて保護してなる、化学増幅型レジスト用溶解抑制剤として好適に用いることができる部分保護トリスフェノール類と、更には、その製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポジ型フォトレジストを用いて、半導体を微細加工することは、広く行なわれているが、このような背景の下に、集積回路は、近年、その集積度を一層高めてきており、超LSI等の半導体基板の製造においては、0.5 μ m以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要とされるに至っている。そして、このような解像度を達成するために、フォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長が益々短波長化しており、最近では、遠紫外光やエキシマレーザ光(XeCl₂、KrF、ArF等)の実用化が研究されている。

【0003】しかしながら、従来のノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物とからなるポジ型フォトレジストを遠紫外光やエキシマレーザ光のような放射線を用いてパターン形成すると、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド化合物が上記放射線領域において吸収が強いために、放射線がフォトレジストの層の底部まで到達し難く、正確なパターンが形成されない。

【0004】そこで、このような問題を解決するために、化学増幅型レジスト組成物が提案されている。この化学増幅型レジスト組成物には、従来、2成分系ポジ型フォトレジストと3成分系ポジ型フォトレジストとが知られているが、このうち、例えば、3成分系ポジ型フォトレジストは、放射線を吸収して酸を発生する化合物(酸発生剤)とポリ(p-ヒドロキシスチレン)等のようなアルカリ可溶性ポリマー(ベースポリマー)とからなるフォトレジストに所謂酸分解性溶解抑制剤を配合してなるものであって、遠紫外光やエキシマレーザ光等の放射線の照射によって露光部の酸発生剤に酸を生成させ、この酸を触媒として、溶解抑制剤に化学反応を起こさせ、かくして、放射線が照射された露光部のみについて、フォトレジストのアルカリ現像液に対する溶解性を増加させて、コントラストの高いポジ画像を形成させるものである。

【0005】上記酸分解性溶解抑制剤としては、基本的な要求特性として、上記遠紫外光やエキシマレーザ光等の放射線の透過性(即ち、透明性)にすぐれと共に、フォトレジストの溶剤やベースポリマーとの相溶性にす

ぐれ、しかも、現像時に画像部の耐エッチング性を向上させることが望ましいが、従来、これらすべてを満足させるような溶解抑制剤は知られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、化学増幅型レジスト組成物における上述したような問題を解決するために鋭意研究した結果、部分保護トリスフェノール類に関し、詳しくは、トリスフェノール類の有する3つの水酸基のうち、2つを保護してなる部分保護トリスフェノール類が上述した要求に応えることができることを見出して、本発明に至ったものである。即ち、本発明は、化学増幅型レジスト組成物における酸分解性溶解抑制剤として有用である部分保護トリスフェノール類を提供することを目的とする。

【0007】また、従来、例えば、トリスフェノール類の水酸基のエーテル化は、一般には、ハロゲン化酢酸エステルとトリスフェノール類との縮合反応によっているが、この反応によれば、3つの水酸基のうちの特に選んだ水酸基のみを選択的にエーテル化することはできない。例えば、トリスフェノール類1モル部に対して、エーテル化剤1/3モル部を用いても、3つの水酸基のうちの特に選んだ水酸基のみを選択的にエーテル化することはできない。

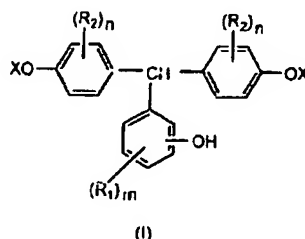
【0008】そこで、本発明によれば、ヒドロキシベンズアルデヒド類の水酸基を予め、ベンジルエーテルとした後、これをフェノール類と縮合させることによって、トリスフェノール類の特に選んだ水酸基のみがベンジルエーテル化されたトリスフェノール類を得、このトリスフェノール類の残りの2つの水酸基を保護剤にて保護した後、上記ベンジルエーテルを水素化分解することによって、特に、選んだ水酸基のみが保護基で保護されたトリスフェノール類を容易に得ることができることを見出して、本発明に至ったものである。即ち、本発明は、このように、特に、選んだ水酸基のみが保護剤にて保護された部分保護トリスフェノール類の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式(I)

【0010】

【化8】



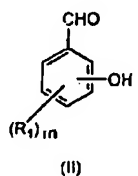
【0011】(式中、R₁は炭素数1～4のアルキル基

又は炭素数1～4のアルコキシ基を示し、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 X はアルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル基を示し、 m は0～2の整数であり、 n は0～3の整数である。)で表わされる部分保護トリスフェノール類が提供される。

【0012】更に、本発明によれば、一般式(II)

【0013】

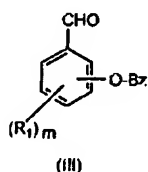
【化9】



【0014】(式中、 R_1 は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示し、 m は0～2の整数であり、 m が2であるとき、 R_1 は相互に同一でもよく、異なってもよい。)で表わされるヒドロキシベンズアルデヒド類にアルカリの存在下にハロゲン化ベンジルを反応させて、一般式(III)

【0015】

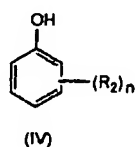
【化10】



【0016】(R_1 及び m は前記と同じであり、 Bz はベンジル基を示す。)で表わされるベンジルオキシベンズアルデヒド類を得る第1工程と、次いで、このベンジルオキシベンズアルデヒド類に酸触媒の存在下に一般式(IV)

【0017】

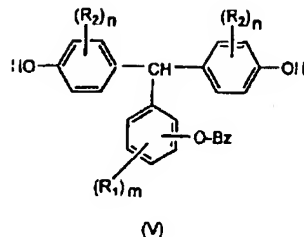
【化11】



【0018】(式中、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は0～3の整数であり、 n が2以上であるとき、 R_2 は相互に同一でもよく、異なってもよい。)で表わされるフェノール類を反応させて、一般式(V)

【0019】

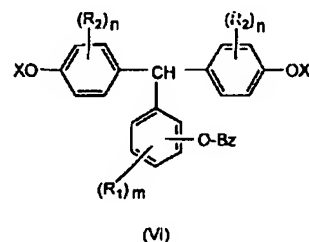
【化12】



【0020】(式中、 R_1 、 R_2 、 Bz 、 m 及び n は前記と同じである。)で表わされるモノベンジル化トリスフェノール類を得る第2工程と、次いで、このモノベンジル化トリスフェノール類にアルキル基の炭素数が1～4であるハロゲン化酢酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1～4であるジアルキルカーボネート及び2,3-ジヒドロ-4-H-ピランから選ばれる保護剤を反応させて、分子中の2つの水酸基を保護して、一般式(VI)

【0021】

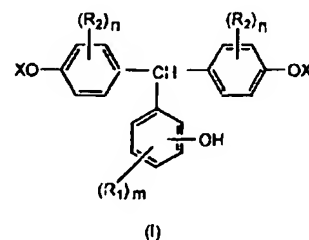
【化13】



【0022】(式中、 R_1 、 R_2 、 Bz 、 m 及び n は前記と同じであり、 X はアルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニル基及びテトラヒドロピラニル基から選ばれる保護基を示す。)で表わされる水酸基が保護されたトリスフェノール類を得る第3工程、次いで、この水酸基が保護されたトリスフェノール類を水素化分解触媒の存在下に水素化分解する第4工程とからなることを特徴とする一般式(I)

【0023】

【化14】



【0024】(式中、 R_1 、 R_2 、 Bz 、 m 及び n は前記と同じであり、 X はアルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニル基及びテトラヒドロピラニル基から選ばれる保護基を示す。)で表わされる部分保護トリスフェノール類の製造方法が提供され

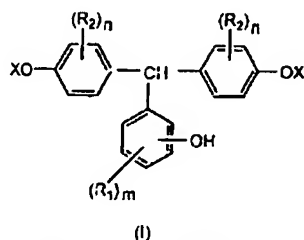
る。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明による新規な部分保護トリスフェノール類は、一般式 (I)

【0026】

【化15】



【0027】(式中、 R_1 は炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシル基を示し、 R_2 は炭素数1~6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、Xはアルキル基の炭素数が1~4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1~4であるアルコキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル基を示し、mは0~2の整数であり、nは0~3の整数である。)で表わされる。

【0028】上記一般式 (I) で表わされる部分保護トリスフェノール類において、 R_1 は炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシル基である。従って、 R_1 の具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基のようなアルキル基か、又はメトキシル基、エトキシル基、プロポキシル基又はブトキシル基を挙げることができる。ここに、アルキル基が炭素数3以上であるとき、そのアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、いずれでもよい。また、アルコキシル基が炭素数3以上であるとき、アルコキシル基に含まれるそのアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、いずれでもよい。同様に、 R_2 は、炭素数1~6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基である。従って、 R_2 の具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基又はヘキシル基のようなアルキル基か、又はシクロペンチル基又はシクロヘキシル基のようなシクロアルキル基を挙げることができる。ここに、アルキル基が炭素数3以上であるとき、そのアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、いずれでもよい。更に、mが2であるとき、 R_1 は相互に同一でもよく、異なってもよく、また、nが2以上であるとき、 R_2 は相互に同一でもよく、異なってもよい。しかし、特に好ましくは、mは0又は1であり、nは1又は2であり、 R_2 は、1つはメチル基、他の1つはシクロヘキシル基である。

【0029】また、上記一般式 (I) において、Xはアルキル基の炭素数が1~4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1~4であるアルコキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル基であるが、好ましくは、Xは α -ブトキシカルボニルメチル基、 α -

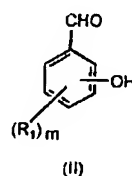
ブトキシカルボニル基又はテトラヒドロピラニル基である。

【0030】従って、本発明による好ましい部分保護トリスフェノール類の具体例として、例えば、(1) 4,4'-ビス(1- α -ブトキシカルボニルメトキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼン、(2) 4,4'-ビス(1- α -ブトキシカルボニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼン、(3) 4,4'-ビス(1-テトラヒドロピラニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼン、(4) 4,4'-ビス(1- α -ブトキシカルボニルメトキシフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ヒドロキシベンゼン等を挙げることができる。

【0031】このような部分保護トリスフェノール類は、本発明に従って、一般式 (II)

【0032】

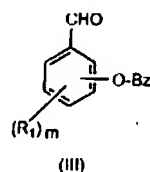
【化16】



【0033】(式中、 R_1 は炭素数1~4のアルキル基又は炭素数1~4のアルコキシル基を示し、mは0~2の整数であり、mが2であるとき、 R_1 は相互に同一でもよく、異なってもよい。)で表わされるヒドロキシベンズアルデヒド類にアルカリの存在下にハロゲン化ベンジルを反応させて、一般式 (III)

【0034】

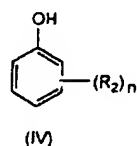
【化17】



【0035】(R_1 及びmは前記と同じであり、Bzはベンジル基を示す。)で表わされるベンジルオキシベンズアルデヒド類を得る第1工程と、次いで、このベンジルオキシベンズアルデヒド類に酸触媒の存在下に一般式 (IV)

【0036】

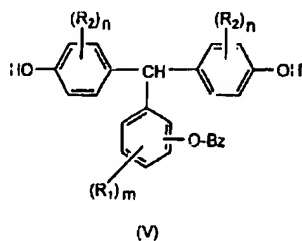
【化18】



【0037】(式中、 R_2 は炭素数1～6のアルキル基又は炭素数5若しくは6のシクロアルキル基を示し、 n は0～3の整数であり、 n が2以上であるとき、 R_2 は相互に同一でもよく、異なってもよい。) で表わされるフェノール類を反応させて、一般式 (V)

【0038】

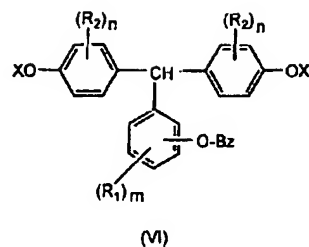
【化19】



【0039】(式中、 R_1 、 R_2 、 Bz 、 m 及び n は前記と同じである。) で表わされるモノベンジル化トリスフェノール類を得る第2工程と、次いで、このモノベンジル化トリスフェノール類にアルキル基の炭素数が1～4であるハロゲン化酢酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1～4であるジアルキルカーボネート及び2,3-ジヒドロ-4-H-ピランから選ばれる保護剤を反応させて、分子中の2つの水酸基を保護して、一般式 (VI)

【0040】

【化20】

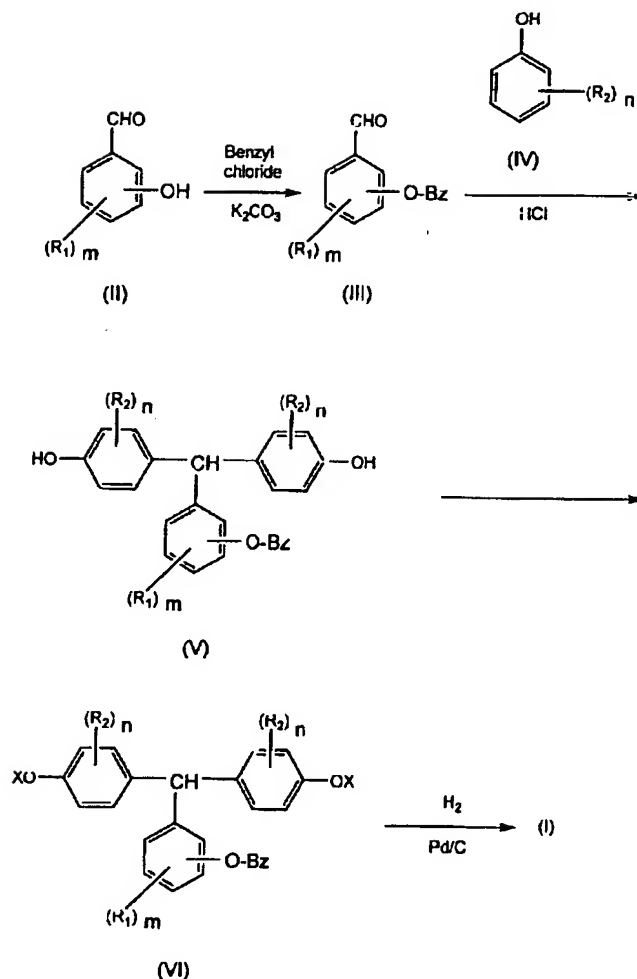


【0041】(式中、 R_1 、 R_2 、 Bz 、 m 及び n は前記と同じであり、 X はアルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニルメチル基、アルキル基の炭素数が1～4であるアルコキシカルボニル基及びテトラヒドロピラニル基から選ばれる保護基を示す。) で表わされる水酸基が保護されたトリスフェノール類を得る第3工程と、次いで、この水酸基が保護されたトリスフェノール類を水素化分解触媒の存在下に水素化分解する第4工程とからなる方法によって得ることができる。

【0042】このような本発明による部分保護トリスフェノール類の製造工程を次のスキームに示す。

【0043】

【化21】



【0044】先ず、前記一般式(II)で表わされるヒドロキシベンズアルデヒド類をベンジル化する第1工程について説明する。

【0045】前記一般式(II)で表わされるヒドロキシベンズアルデヒド類において、 R_1 は前述したとおりであり、従って、好ましい具体例として、例えば、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-メトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド等を挙げることができる。

【0046】一般式(III)で表わされるモノベンジル化トリスフェノール類は、通常、ジメチルホルムアミドのような有機溶媒中、前記ヒドロキシベンズアルデヒド類1モル部に対して、例えば、炭酸カリウムのようなアルカリの1~2モル部の存在下に、塩化ベンジルのようなハロゲン化ベンジルをヒドロキシベンズアルデヒド類1モル部に対して、通常、1~2モル部の範囲で反応させることによって得ることができる。反応時間は、特に、限定されるものではないが、通常、30~120℃、好ましくは、40~80℃の範囲である。

【0047】反応終了後、例えば、得られた反応混合物

にトルエン、メチルイソブチルケトン等のような有機溶媒と水とを加えて、反応混合物を洗浄し、油層から有機溶媒を留去すれば、残渣として、又は、溶媒を濃縮、留去した後、*n*-ヘプタン、*n*-ヘキサン、トルエン等のような炭化水素系の晶析溶媒を加えて晶析することによって、反応生成物を得ることができる。

【0048】第2工程は、このようにして得られる前記一般式(III)で表わされるベンジロキシベンズアルデヒド類に前記一般式(IV)で表わされるフェノール類を反応させてモノベンジル化トリスフェノール類を得る工程である。

【0049】前記一般式(IV)で表わされるフェノール類において、 R_2 及び n は前記したとおりであるが、本発明によれば、特に、好ましい具体例として、例えば、2-シクロヘキシル-5-メチルフェノールを挙げることができる。

【0050】第2工程において、ベンジロキシベンズアルデヒド類とフェノール類との反応は、通常、アルコール溶剤中、酸触媒の存在下に、ベンジロキシベンズアルデヒド類1モル部に対して、フェノール類2モル部以上、通常、2~10モル部、好ましくは、2~6モル

部を反応させる。

【0051】上記アルコール溶剤としては、用いる反応原料、得られる生成物の溶解度、反応条件、反応の経済性等を考慮して、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール等のような低級脂肪族アルコールが好ましく用いられる。特に、メタノールが好ましく用いられる。

【0052】このようなアルコール溶剤は、通常、用いるベンジルオキシベンズアルデヒド類100重量部に対して、10~1000重量部、好ましくは、20~400重量部の範囲で用いられるが、これに限定されるものではない。

【0053】上記酸触媒としては、反応溶剤であるアルコール溶剤に溶解する酸が好ましく、従って、例えば、塩酸、硫酸、無水硫酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、シュウ酸、ギ酸、リン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等を好ましい具体例として挙げることができる。このような酸触媒は、例えば、35%塩酸の場合は、ベンジルオキシベンズアルデヒド類100重量部に対して、1~500重量部、好ましくは、5~50重量部の範囲で用いられる。

【0054】反応は、通常、0℃から90℃、好ましくは、0~50℃にて、窒素気流下に攪拌しながら、1~72時間程度、通常、1~24時間程度行なえばよい。

【0055】反応終了後、例えば、得られた反応混合物にアンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリを加えて、酸触媒を中和し、水層を分離し、得られた油層から溶媒を減圧蒸留により留去した後、得られた蒸留残渣に水や、又は適宜の有機溶剤、例えば、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂肪族ケトン又はこれらの2種以上の混合溶剤を晶析溶剤として加え、溶解させた後、冷却することによって、目的とするモノベンジル化トリスフェノール類を晶析させ、かくして、その高純度品を容易に得ることができる。

【0056】目的とするモノベンジル化トリスフェノール類によっては、水が有効な晶析溶媒である。しかし、目的とするモノベンジル化トリスフェノール類によっては、有機溶媒が有効な晶析溶媒である。有機溶剤としては、晶析条件、精製効果、経済性等を考慮して、芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、クメン等を挙げることができ、脂肪族炭化水素としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、*n*-デカン、2,2-ジメチルブタン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、ケロシン、石油スピリット、石油ナフサ、2-ペンテン、混合ペンテン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等を挙げることができる。また、脂肪族ケトンとしては、例えば、イソプロピルケトン、メ

チルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソプロピルケトン等を挙げることができる。

【0057】このような晶析溶剤は、通常、反応混合物100重量部に対して、20~1000重量部、好ましくは、50~500重量部の範囲で加えることによって、反応液から、目的とするモノベンジル化トリスフェノール類を高純度に晶析させることができる。このようにして得られたモノベンジル化トリスフェノール類を必要に応じて上記晶析溶媒を用いて再結晶させることによって、一層の高純度品を得ることができる。

【0058】第3工程は、このようにして得られるモノベンジル化トリスフェノール類の2つの水酸基を保護剤にて保護する工程である。この保護剤としては、アルキル基の炭素数が1~4であるハロゲン化酢酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1~4であるジアルキルカーボネート又は2,3-ジヒドロ-4-*H*-ピランが用いられる。

【0059】ハロゲン化酢酸アルキルエステルにおいて、ハロゲン原子は、好ましくは、塩素原子又は臭素原子であり、また、アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、炭素数が3以上であるアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、本発明においては、特に、*t*-ブチル基が好ましい。従って、本発明によれば、ハロゲン化酢酸アルキルエステルの好ましい具体例として、例えば、クロロ酢酸*t*-ブチルやブromo酢酸*t*-ブチルを挙げることができる。

【0060】同様に、ジアルキルカーボネートにおいて、アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、炭素数が3以上であるアルキル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよいが、本発明においては、特に、*t*-ブチル基が好ましい。従って、本発明において、ジアルキルカーボネートの好ましい具体例として、ジ-*t*-ブチルカーボネートを挙げることができる。

【0061】次に、モノベンジル化トリスフェノール類の2つの水酸基をハロゲン化酢酸アルキルエステルやジアルキルカーボネートで保護するには、モノベンジル化トリスフェノール類1モル部に適宜の反応溶剤、例えば、ジメチルホルムアミド中、炭酸カリウムのようなアルカリの存在下に、通常、2~5モル部の前記ハロゲン化酢酸アルキルエステル又はジアルキルカーボネートを反応させればよい。炭酸カリウムも、モノベンジル化トリスフェノール化合物1モル部に対して、通常、0.1~5モル部の範囲で用いられる。反応は、通常、50~120℃の範囲で、数時間、例えば、2~20時間、行なえばよい。

【0062】反応終了後、例えば、反応混合物に適宜の有機溶剤、例えば、トルエン、シクロヘキサン等と水を加え、洗浄し、分液し、必要に応じて、有機層を酸水溶液で洗浄、中和し、有機層から溶剤を留去し、残渣に

メタノールのような脂肪族低級アルコールや、必要に応じて、前述したような芳香族炭化水素類や脂肪族ケトン類を加えて、晶析させ、又はこれらの洗浄溶剤を留去させることによって、2つの水酸基が上記保護剤にて保護されたトリスフェノール類を得ることができる。

【0063】他方、モノベンジル化トリスフェノール類を2,3-ジヒドロ-4-H-ピランにてテトラヒドロピラニルエーテル化するには、モノベンジル化トリスフェノール類に、例えば、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等のような適宜の反応溶剤中、酸触媒の存在下に2,3-ジヒドロ-4-H-ピランを反応させることによって得ることができる。

【0064】2,3-ジヒドロ-4-H-ピランは、トリスフェノール化合物1モル部に対して、通常、3~10モル部の範囲で用いられる。酸触媒としては、例えば、p-トルエンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム、濃塩酸、硫酸等が用いられ、反応は、例えば、0~25℃の範囲の温度で数分から数十時間、行なえばよい。

【0065】このようにして、反応が終了すれば、直ちに、2つの水酸基がテトラヒドロピラニルエーテル化されたトリスフェノール類を結晶として得ることができる場合があるが、場合によっては、反応終了後、反応混合物にアルカリ水溶液を加えて、反応混合物を洗浄、中和した後、分液し、有機層から溶剤を減圧下に留去し、得られた残渣を、例えば、カラム精製することによって、目的物を得ることができる。

【0066】本発明によれば、第4工程として、このようにして得られた2つの水酸基が保護されたトリスフェノール類を適宜の有機溶剤中、例えば、テトラヒドロフラン中に溶解させて、水素化分解触媒の存在下、常圧下に水素を吹き込んで、水素化分解することによって、目的とする2つの水酸基が保護されていると共に、1つの水酸基が遊離であるトリスフェノール類を得ることができる。水素化分解触媒としては、例えば、パラジウム/カーボン粉末が好ましく用いられる。反応温度は、特に、限定されるものではないが、通常、0~80℃の範囲である。

【0067】反応終了後は、例えば、得られた反応混合物から触媒を濾別し、減圧下に溶媒を留去すれば、目的物を残渣として得ることができる。また、減圧下に溶媒を留去した後、必要に応じて、晶析溶媒を加え、得られた結晶を濾取してもよい。

【0068】

【発明の効果】一般に、トリスフェノール類の水酸基のすべてを保護剤で保護することは容易であるが、しかし、トリスフェノール類の水酸基の一部のみを保護剤で保護することは、非常に困難であり、まして、トリスフェノール類の水酸基のうちの特に選んだ2つの水酸基のみを保護剤で保護した部分保護トリスフェノール類を高

純度で高収率にて得ることは、不可能である。

【0069】ここに、本発明によれば、ヒドロキシベンズアルデヒド類の水酸基を予め、ベンジリエーテルとした後、これをフェノール類と縮合させることによって、トリスフェノール類の特に選んだ水酸基のみがベンジリエーテル化されたトリスフェノール類を得、このトリスフェノール類の残りの2つの水酸基を保護剤にて保護した後、上記ベンジリエーテルを水素化分解することによって、特に、選んだ水酸基のみが保護されたトリスフェノール類を容易に得ることができる。

【0070】しかも、このような本発明による部分保護トリスフェノール類、特に、トリスフェノール類の2つの水酸基をもーブトキシカルボニルメチルエーテル化し、又はもーブトキシカルボニル化し、又はテトラヒドロピラニルエーテル化した部分保護トリスフェノール類は、分子中に1つの水酸基を有するので、フォトレジストの溶剤やベースポリマーとの相溶性にすぐれ、かくして、前述したように、酸分解性溶解抑制剤として有用である。更に、本発明による部分保護トリスフェノール類は、例えば、すべての水酸基が保護されたトリスフェノール類や保護率の異なったトリスフェノール類からなる酸分解性溶解抑制剤と適宜の割合で併用することによって、溶解度を調整するために好適に用いることができる。

【0071】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0072】実施例1

(4,4'-ビス(1-もーブトキシカルボニルメトキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼン(1)の製造)

第1工程(2-ベンジルオキシベンズアルデヒドの製造)

ジメチルホルムアミド185gと炭酸カリウム82.8g(0.6モル)とをフラスコに仕込み、これにサリチルアルデヒド61g(0.5モル)を滴下した。これに温度50℃にて塩化ベンジル75.9g(0.6モル)を1時間で滴下した。滴下終了後、70℃で2時間攪拌した。得られた反応混合物にトルエン185gと水330gを加えて水洗した。10mmHgの減圧下、内温90℃で溶媒を留去して、2-ベンジルオキシベンズアルデヒド104.5gを褐色液状の蒸留残渣(純度97.9%)として得た(収率96.5%)。

【0073】第2工程(4,4'-ビス(1-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼンの製造)

2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール201g(1.06モル)とメタノール50gと35%塩酸10gとをフラスコに仕込み、これにメタノール24gに溶解

させた2-ベンジルオキシベンズアルデヒド97.3 g (0.46モル)を60℃にて2時間で滴下した。滴下終了後、60℃で3時間攪拌したとき、結晶が析出した。そこで、反応混合物にメタノール125 gとトルエン375 gと水50 gを加え、更に、16%水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和した。この後、溶媒285 gを留去し、水150 gを加えて、析出した結晶を浮取して、4,4'-ビス(1-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン259.5 gを白色結晶(純度99.7%)として得た(収率98.3%)。

【0074】第3工程(4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルメトキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼンの製造)

4,4'-ビス(1-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン86.4 g (0.15モル)とジメチルホルムアミド260 gと炭酸カリウム62.3 g (0.45モル)とをフラスコに仕込み、これに温度50℃でクロロ酢酸tertブチル67.7 g (0.45モル)を1時間で滴下した。滴下終了後、70℃で24時間攪拌し、更に、100℃で4時間攪拌した。得られた反応混合物にトルエン85 gと水300 gを加えて水洗した。10 mmHgの減圧下、内温110℃で溶媒を留去し、残渣にメタノール360 gとトルエン20 gを加えて、晶析させた後、浮過して、4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルメトキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン111.9 g (純度97.1%)

を白色結晶として得た(収率90.3%)。

【0075】第4工程(4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルメトキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼンの製造)
4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルメトキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン8.0 g (0.01モル)とテトラヒドロフラン80 gと5%パラジウム/カーボン粉末(50%含水品)1.6 gをフラスコに仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら、40℃、常圧下に水素を反応液中に8時間吹き込んだ。反応終了後、得られた反応混合物から触媒を浮別し、30 mmHgの減圧下に溶媒を留去した後、トルエンとメタノールを加えて、晶析させた。結晶を浮取して、目的とする4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルメトキシ-2-シクロヘキシル-5-メチル-フェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼンを白色結晶(純度97.4%)を得た(収率90.1%)。全収率は77.2%であった。

【0076】融点: 162.9℃ (DSC法)

赤外線吸収スペクトル (cm⁻¹):

3448.5: -OH

1736.8: -C=O

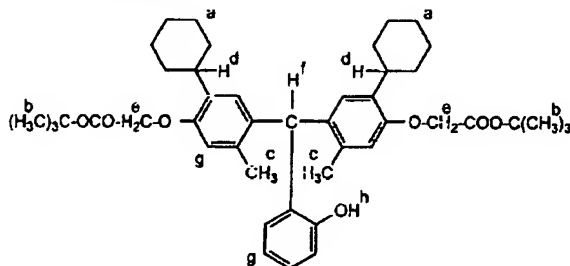
1604.7: フェニル基

1573.8: フェニル基

プロトン核磁気共鳴スペクトル (400 MHz, DMSO-d₆ 溶媒):

【0077】

【化22】



(1)

【0078】

【表1】

化学シフト (ppm)	シグナル	プロトン数	帰属
1.031-1.699	m	38	a
1.396	s		b
2.058	s	6	c
2.837	s	2	d
4.597	s	4	e
5.827	s	1	f
6.561-7.028	m	8	g
9.276	s	1	h

【0079】実施例2

(4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼン(2)の製造)

【0080】第1及び第2工程は実施例1と同じである。

【0081】第3工程(4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼンの製造)

4,4'-ビス(1-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン57.4g(0.1モル)とジメチルホルムアミド8.6gとトルエン17.2gと炭酸カリウム1.4g(0.01モル)とをフラスコに仕込み、これに温度70~94℃でジ-tertブチルカーボネート58.9g(0.27モル)を2.5時間で滴下した。滴下終了後、100℃で15時間攪拌した後、水100gを加えて2回水洗した。100mmHgの減圧下、内温65℃で溶媒を留去し、4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン62.4g(純度98.6%)を淡黄色の固体状の蒸留残渣として得た(収率91.2%)。

【0082】第4工程(4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼンの製造)

4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン9.0g(0.0116モル)とテトラヒドロフラン80gと5%パラジウム/カーボン粉末(50%含水品)1.8gをフラスコに仕込み、窒素置

換した後、攪拌しながら、温度40~60℃、常圧下に水素を反応液中に24時間吹き込んだ。得られた反応混合物から触媒を濾別し、14mmHgの減圧下に溶媒を留去して、4,4'-ビス(1-tertブトキシカルボニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼン8.1gを白色ガラス状固体(純度97.9%)として得た(収率100%)。

【0083】融点:(ガラス状のため、測定できず)

赤外線吸収スペクトル(cm^{-1}):

3468.7: -OH

1757.0: -C=O

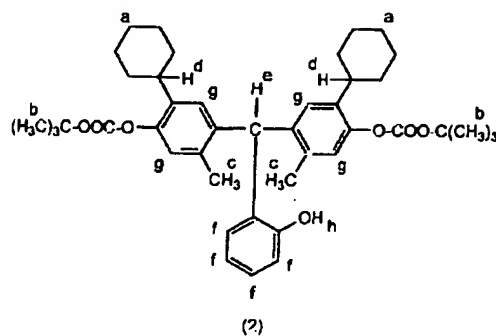
1498.6: フェニル基

1455.2: フェニル基

プロトン核磁気共鳴スペクトル(400MHz, DMS-O-d₆ 溶媒):

【0084】

【化23】



【0085】

【表2】

化学シフト (ppm)	シグナル	プロトン数	帰属
1.026-1.760	m	20	a
1.476	s	18	b
1.472	s		
2.093	s	6	c
2.426-2.509	m	2	d
5.926	s	1	e
6.553	d	4	f
6.763	t		
6.841	d		
7.073	t		
6.677	s	4	g
6.892	s		
9.482	s	1	h

【0086】実施例3

(4,4'-ビス(1-テトラヒドロピラニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼン(3)の製造)

【0087】第1及び第2工程は実施例1と同じである。

【0088】第3工程(4,4'-ビス(1-テトラヒドロピラニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼンの製造)

4,4'-ビス(1-ヒドロキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン28.9g(0.05モル)とp-トルエンスルホン酸一水和物0.094gとを酢酸エチル90gと共にフラスコに仕込んで溶解させた。これに温度20~27℃で3,4-ジヒドロ-2H-ピラン25.2g(0.03モル)を1時間で滴下した。この後、20℃で7時間攪拌したとき、結晶が析出した。これをろ取して、乾燥して、4,4'-ビス(1-テトラヒドロピラニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン22.0gを白色結晶として得た(収率59.3%)。

【0089】第4工程(4,4'-ビス(1-テトラヒドロピラニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼンの製造)

4,4'-ビス(1-テトラヒドロピラニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ベンジルオキシベンゼン11.6g(0.0156モル)とテトラヒドロフラン150gと5%パラジウム/カーボン粉末(50%含水品)3.5gをフラスコに仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら、温度20~30℃、常圧下に水素を反応液中に8時間吹き込んだ。この後、攪拌を止めて、一晩、放置して、反応を終了させた。このように

して得られた反応混合物から触媒をろ別し、20mmHgの減圧下に溶媒を留去して、4,4'-ビス(1-テトラヒドロピラニルオキシ-2-シクロヘキシル-5-メチルフェニル)メチル-2-ヒドロキシベンゼン77%を含む白色ガラス状固体11.0gを得た。これをシリカゲルカラム(展開溶媒ヘプタン70%-酢酸エチル30%)を用いて精製して、白色ガラス状固体(純度97.5%)として得た(収率33%)。

【0090】融点：(ガラス状のため、測定できず)
赤外線吸収スペクトル(cm^{-1}):

3369.4: -OH

2925.8: アルキル基

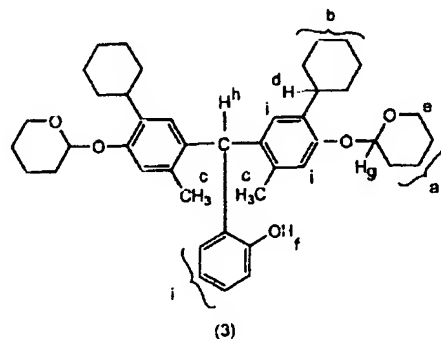
1608.5: フェニル基

1573.8: フェニル基

プロトン核磁気共鳴スペクトル(400MHz, CDCl_3 溶媒):

【0091】

【化24】



【0092】

【表3】

化学シフト (ppm)	シグナル	プロトン数	帰属
1.117-1.858	a	32	a, b
2.121	s } s }	6	c
2.126			
2.797-2.816	a	2	d
3.613-3.638	a	2	e
3.895-3.922	a	2	
4.910	a	1	f
5.380-5.409	a	2	g
5.631	a	1	h
6.637	a } a } a }	3	i
6.647			
6.856			
6.754-6.784	a	2	
6.884-6.891	a	2	
7.074-7.098	a	1	

【0093】実施例4

(2,2'-ビス(1-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ヒドロキシベンゼン(4)の製造)

第1工程(3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンズアルデヒドの製造)

ジメチルホルムアミド228gと炭酸カリウム82.8g(0.6モル)と共に3-メトキシ-4-ヒドロキシベンズアルデヒド76g(0.5モル)を四つ口フラスコに仕込み、これに温度60℃にて塩化ベンジル66.4g(0.525モル)を1時間で滴下した。滴下終了後、60℃で5時間攪拌した。得られた反応混合物にトルエン190gと水330gを加えて水洗した。70mmHgの減圧下、溶媒270gを留去した後、得られた蒸留残渣にn-ヘプタン265gとトルエン80gを加えて、晶析し、得られた結晶を濾取して、3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンズアルデヒド102.6gを白色結晶として得た(収率84.8%)。

【0094】第2工程(2,2'-ビス(1-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンゼンの製造)

3,5-ジメチルフェノール18.3g(0.15モル)とメタノール3gと35%塩酸1.2gと共に3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンズアルデヒド12.1g(0.05モル)をフラスコに仕込み、50℃にて2時間反応させた。反応終了後、得られた反応混合物にトルエン36gと8%水酸化ナトリウム水溶液36gを加えて、塩酸を中和し、分液した。得られた油層にリン酸0.5gを加えて中和し、水洗した後、4mmHgの減圧下に溶媒を留

去した。蒸留残渣にトルエン18gを加えて、析出した粗結晶9.2gを濾取した。この粗結晶9.2gをトルエン28gから再結晶して、2,2'-ビス(1-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンゼン(純度98.1%)6.1gを得た(収率25.6%)。

【0095】第3工程(2,2'-ビス(1-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンゼンの製造)
2,2'-ビス(1-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンゼン5.9g(0.0143モル)とジメチルホルムアミド18gと炭酸カリウム4.6g(0.033モル)と共にクロロ酢酸tert-ブチル5.2g(0.035モル)をフラスコに仕込み、攪拌下に温度70℃で22時間反応させた。得られた反応混合物にトルエン18gと水18gを加えて水洗した。6mmHgの減圧下、内温100℃で溶媒を留去して、2,2'-ビス(1-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンゼン10.7gを黄色のシロップ状物として得た(収率100%)。

【0096】第4工程(2,2'-ビス(1-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ヒドロキシベンゼンの製造)
2,2'-ビス(1-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ベンジルオキシベンゼン10.7g(0.015モル)とテトラヒドロフラン100gと5%パラジウム/カーボン粉末(50%含水品)2.1gをフラスコに仕込み、窒素置

換した後、攪拌しながら、40℃、常圧下に水を反応液中に6時間吹き込んだ。反応終了後、得られた反応混合物から触媒を分別し、10mmHgの減圧下に溶媒を留去した後、n-ヘプタン15gを加えて、晶析させて、白色結晶5.9gを得た。この結晶を酢酸エチルとn-ヘプタンとの混合溶媒から再結晶して、目的とする2,2'-ビス(1-tert-ブトキシカルボニルメトキシ-3,5-ジメチルフェニル)メチル-3-メトキシ-4-ヒドロキシベンゼン(純度96.8%)3.2gを得た(収率40.7%)。全収率は8.8%であった。

【0097】融点: 124.1℃(DSC法)

赤外線吸収スペクトル(cm^{-1}):

3488.0: -OH

2979.8: アルキル基

1750.3: -C=O

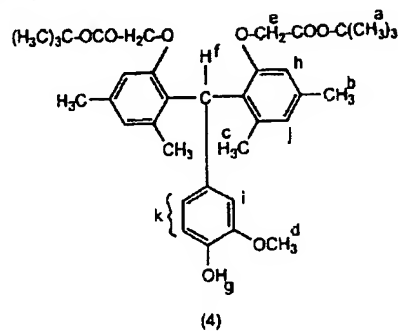
1610.5: フェニル基

1521.1: フェニル基

プロトン核磁気共鳴スペクトル(400MHz, DMSO- d_6 溶媒):

【0098】

【化25】



【0099】

【表4】

化学シフト (ppm)	シグナル	プロトン数	帰属
1.429	s	18	a
1.432	s		
2.017	s	6	b, c
2.228	s		
3.751	d	3	d
3.941	s	4	e
5.475	d	1	f
6.149	s	1	g
6.406	s	2	h
6.554	m	1	i
6.574	s	2	j
5.707-6.730	m	2	k

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C07C 45/71
47/575

識別記号

FI

C07C 45/71
47/575

(参考)

Fターム(参考) 4C062 AA22

4H006 AA01 AA02 AB76 AC25 AC42
AC43 AC80 BD70 BE20 BJ20
BJ50 BN30 BP30 GP03 GP12
KA14